

## Fe-Ni インバー合金の磁気異方性と異方的熱膨張に関する研究

著者	加川 穂積
号	762
発行年	1984
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11711">http://hdl.handle.net/10097/11711</a>

氏 名	か が わ ほ ず み 加 川 穂 積
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 60 年 2 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 40 年 3 月 東京理科大学大学院理科学研究科物理学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	Fe-Ni インバー合金の磁気異方性と異方的熱膨張 に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 高橋 実      東北大学教授 池田 拓郎 東北大学教授 脇山 徳雄      東北大学教授 藤森 啓安

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

Fe-Ni インバー合金は1920年ギョームにより発見された。その後、二、三の Fe の合金でも  $\gamma \rightarrow \alpha$  相変態直前の面心立方格子相状態でインバー特性が見いだされたが、それらの合金はみな磁気特性も特異な挙動を示す。例えば、冷間圧延加工をほどこすと磁性や熱膨張の異常が促進され、熱膨張係数に異方性 ( $\Delta\alpha$  効果) が出現する。なお、インバー合金のみならず、インバー合金の主構成元素である Fe の  $\alpha$ - $\gamma$  相変態機構、自発磁化の大きさ、 $\gamma$  相における大きな熱膨張係数の発生原因に関しては、詳細な説明がなされていない。最近、Fe 原子には磁性状態を異にし、原子サイズの異なる二つの状態、 $Fe_I$  と  $Fe_h$  があると仮定して、インバー合金の自発磁化と低熱膨張特性を説明した Two Level モデルが提唱された。しかし、面心立方構造の単相であると考えられるインバー合金の  $\Delta\alpha$  効果は難解であり、その詳細で系統的な研究がない。本研究は、インバー合金の磁気異方性と低熱膨張の原因を、Fe 原子に二つの異なる磁性状態の存在を仮定してそれら原子のペアモデルに立脚して考察したものである。

### 第 2 章 試料及び実験装置

試料には、Ni の組成が 30.8~44.1% の範囲の Fe-Ni 合金、7 種類を用いた。磁気異方性エネルギー  $E_a$  を求めるには、径 5 mm、厚さ 1 mm で、表面が (001) 面と (110) 面の円状単結晶試料

を用い、圧延率  $r$  が 0～50%，温度  $T$  が 4.2～600 K，磁場  $H$  が 0.3～19.6 kOe の範囲にわたり、磁気トルク法で測定した。焼鈍と圧延状態の磁気トルク曲線をフーリエ解析し、4 回と 2 回対称成分をそれぞれ  $K_1$ 、 $K_U$ 、 $K_1'$ 、 $K_U'$  として、それらの温度、磁場および圧延率依存性を求めた。また、同一加工状態での (001) 面内の  $[110]$  と  $[1\bar{1}0]$  方向に平行な熱膨張係数  $\alpha_{110}$  と  $\alpha_{1\bar{1}0}$  を 77 K より 600 K の温度範囲で測定するには、軽荷重熱膨張計を使用した。

### 第 3 章 焼鈍状態における異常磁気異方性と異常熱膨張

インバー組成合金の (001) 面内での磁気トルク曲線には、2 回対称成分  $K_U$  が 4 回対称成分に重畳しているが、図 1 には  $K_U$  の温度依存性と温度変化率  $dK_U/dT$  を示す。なお、同図には、同じ試料の  $\alpha_{110}$  と  $\alpha_{1\bar{1}0}$  の差、 $\Delta\alpha_a'$  の温度変化をも示した。図にみるように、それらの温度変化の様子は互いに類似している。こ

のことは、磁気異方性と熱膨張の異方性の発生原因が同一のものであることを暗示している。

図 2 には結晶磁気異方性定数  $K_1$  の組成依存性を示す。4.2 K では、 $K_1$  は 36.8% Ni-Fe 合金に極大を示すが、温度の上昇につれてその極大値は小さくなり、極大の傾向はゆるやかとなり高 Ni 側に移動する。

金属合金の誘導磁気異方性は原子ペアモデルによってよく説明される。そこで、本合金系に原子ペアとして  $Fe_h$  (自発磁化  $I_S = 2.8 \mu_B$ ，原子サイズ  $a = 3.64 \text{ \AA}$ )， $Fe_l$  ( $I_S = 0.5 \mu_B$ ， $a = 3.54 \text{ \AA}$ ) と Ni 原子の作る組み合わせによる 6 種類の原子ペアを考え、原子ペアの擬双極子相互の大きさ  $Nl_{mn}$  を、 $\lambda$  と  $\lambda'$  を  $[111]$  と  $[100]$  方向に平行な磁わい、 $C_m$ 、 $C_n$  を各原子の濃度、 $\lambda_{mn}$  と  $\lambda'_{mn}$  を各原子ペアの係数として、以下の式で記述できると仮定して計算した。

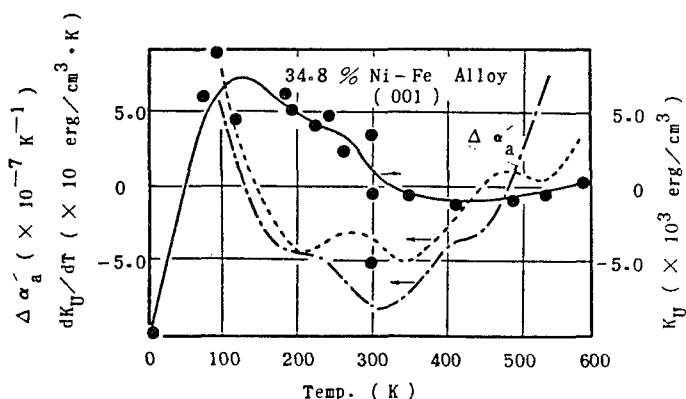


図 1 異方的熱膨張係数と一軸性磁気異方性エネルギー定数の温度依存性及び  $K_U$  の温度変化率の温度依存性

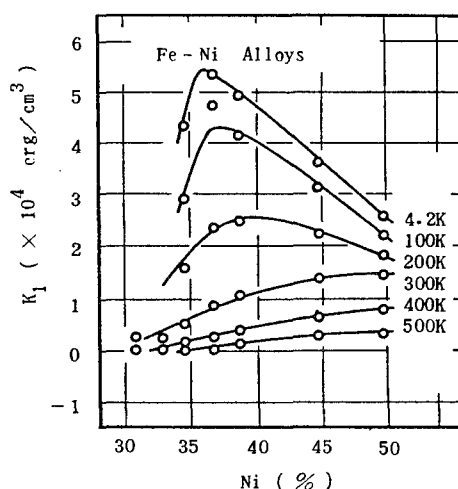


図 2 結晶磁気異方性エネルギー定数  $K_1$  の組成依存性、 $H = 19.6 \text{ kOe}$

$$\lambda = \sum_{m,n} C_m C_n \lambda_{mn}, \quad \lambda' = \sum_{m,n} C_m C_n \lambda'_{mn}, \quad Nl = N \left( \sum_{m,n} C_m C_n l_{mn} \right),$$

$$Nl_{mn} = \frac{3}{4} [c_{44} \lambda_{mn} - (c_{11} - c_{12}) \lambda'_{mn}],$$

$$(m; n = A, B, C), \quad (1)$$

ここで、 $c_{44}$ 、 $c_{11}$ と $c_{12}$ は弾性定数、添字 $m$ と $n$ はそれぞれNi原子(A)、 $Fe_h$ 原子(B)と $Fe_l$ 原子(C)を表わす。 $Fe_l$ 原子濃度 $C_c$ には近角の値〔J. Magh. & Magn. Mater., 15-18(1980)1130〕, 磁わいにはKimの値〔J. Phys. Soc. Jpn., 44(1978)1152.〕, 弾性定数はHauschの値〔Acta Met., 207(1973)401.〕をそれぞれ使用して、各温度における $Nl_{mn}$ を決定して図3に示す。室温における $Fe_l-Fe_l$ 、 $Fe_h-Fe_l$ 、 $Fe_l-Ni$ 原子ペアの $Nl_{mn}$ の絶対値は他の原子ペアの $Nl_{mn}$ より大きいが、低温になると急激に減少して他の原子ペアの値と同程度の大きさとなる。これは、 $Fe_l$ の原子が約80Kで磁気的な秩序を発生することに対応している。図1の熱膨張係数の異方性成分 $\Delta\alpha'_a$ と一軸性磁気異方性の温度変化率 $dK_U/dT$ の温度依存性は、インバー合金中の $Fe_h$ 原子が温度変化につれて異方的に発生すると考えれば説明できる。その発生率は各原子ペア間の長さの差より決定される。原子ペアの変換は擬双極子相互作用の大きさの変化を伴い、その値は図3に示した $Nl_{mn}$ より決定でき、 $\Delta\alpha'_a$ と $dK_U/dT$ の発生は同一の原因によることを定量的に示した。

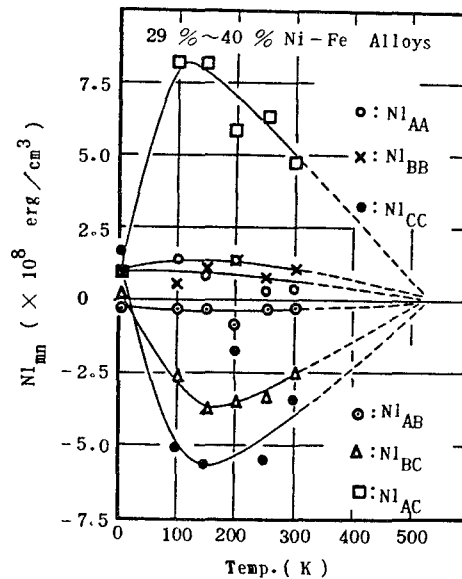


図3 インバー合金濃度の各原子ペアの擬双極子相互作用の温度依存性

#### 第4章 インバー合金の圧延効果

インバー合金の(001)面を圧延面として〔110〕方向に冷間圧延した場合に発生した $K'_u$ と圧延率 $r$ の関係を図4(a)に示す。図にみるように、室温では圧延率が42%まで $K'_u$ の符号が負で、 $r$ が25%に極値( $-5.8 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ )を持つ。同図(b)には同じ試料の熱膨張係数 $\alpha_{110}$ と $\alpha_{1\bar{1}0}$ の各温度における圧延率依存性を示してある。図からわかるように、室温以下では、圧延率が40%まで $\alpha_{110}$ が $\alpha_{1\bar{1}0}$ よりも大きく、室温では、圧延率25%では $\alpha_{110}$ と $\alpha_{1\bar{1}0}$ の間に約 $0.8 \times 10^{-8} (\text{K}^{-1})$ の差がある。なお、 $K_u$ 成分の磁化容易軸の方向と低熱膨張があらわれる結晶軸方向が一致していることから、 $\Delta\alpha$ 効果は原子ペアの異方的な分布に関係があると考えられる。

そこで、 $\Delta\alpha$ 効果の発生原因を以下のように考察する。圧延によって発生する原子ペアの数の異

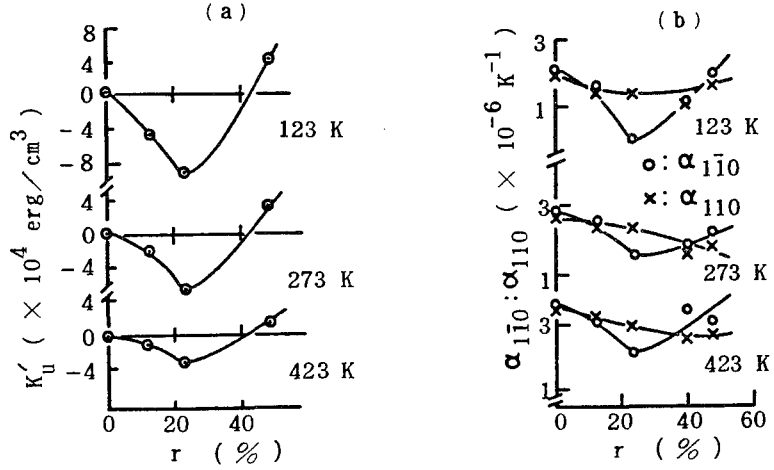


図4 34.8%Ni-Feの(001)[110]圧延による

- (a) 圧延誘導磁気異方性エネルギー定数の圧延率依存性  
 (b) 圧延加工状態の熱膨張係数の圧延率依存性 (×:  $\alpha_{110}$ , ○:  $\alpha_{1\bar{1}0}$ )

方的な分布による磁気異方性エネルギー  $E_a(r)$  は,

$$E_a(r) = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \sum_{m,n} (N_{mn})_i l_{mn} + \sum_m (N_{mm})_i l_{mm} \right\} \left( \cos^2 \theta_i - \frac{1}{3} \right),$$

$$2(N_{mm})_i + (N_{mn})_i + (N_{mj})_i = z N_m,$$

$$(m; n; j = A, B, C), \quad (2)$$

によって与えられる。  $N_{mm}$ ,  $N_{mn}$  と  $N_{mj}$  は各原子ペアの数,  $N_m$  は全原子の数,  $z$  は最隣接原子の数で 12,  $\theta_i$  は磁界と  $i$  番目の原子ペアのなす角度である。(2)式は変形できて,

$$E_a(r) = \sum_i \left[ (N_{AA})_i l_1 + (N_{BC})_i l_2 + (N_{CC})_i l_3 \right] \left( \cos^2 \theta_i - \frac{1}{3} \right), \quad (3)$$

となる。ここで  $l_1 = l_{AA} + l_{BB} - 2l_{AB}$ ,  $l_2 = l_{AB} - l_{BB} + l_{BC} - l_{AC}$ ,  $l_3 = l_{CC} - l_{BB} + 2l_{AB} - 2l_{AC}$  である。  $Fe_1$  原子の少ない 44.1%Ni-Fe 合金の場合は, (3)式は第一項のみで  $E_a(r)$  を記述できるが, インバー合金濃度では第一項のみの  $E_a(r)$  への寄与は約 2 分の 1 程度になる。

単位体積中の  $N$  個の原子の作る原子ペア数  $6N$  のうち,  $Fe_h$  原子が  $Fe_1$  原子へおきかえられると  $Fe_1$  原子ペアが増加する。温度区間を  $t$ , 熱膨張係数を  $\alpha_a$  とすると,

$$\alpha_a t = \left( \frac{1}{3} \right) 6N \left[ \sum_{m,n} C_m C_n L_{mn} - \sum_{m,n} C'_m C'_n L_{mn} \right], \quad (4)$$

で与えられる。ここで,  $C'_m$  と  $C'_n$  は  $t$  度だけで温度変化したために  $Fe_h$  原子が減少して  $Fe_1$  原子が増加したことに対応する原子濃度変化を,  $L_{mn}$  は各原子ペアの変換に伴う長さの変化を意味する。原子ペアのうち,  $Fe_1$  原子を持たないものの長さの変化は無視できるほど小さいとする。  $Fe_h-Fe_h$

ペアが  $\text{Fe}_1$  原子どうしに変換したときの原子ペア間の長さの変化量  $L_{CC}$  は、 $L_{BC}$  や  $L_{AC}$  の 2 倍であると考え、(4)式は整理されて、

$$L_{CC} = \frac{\alpha_a \cdot t}{2 C_B'' \cdot N} , \tag{5}$$

となる。ただし、ここで  $\text{Fe}_h$  原子の濃度の変化を  $C_B''$  とする。いま、 $t$  を 250 K と 300 K の間の 50 度、 $\alpha_a$  を  $1.44 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 、 $C_B''$  を  $1.28 \times 10^{-2}$  (近角の値) とすると、 $L_{CC}$  は  $2.81 \times 10^{-2} \text{ N}^{-1}$  となる。(3)式で示される  $E_a(r)$  の右辺第一項  $\text{Ni-Ni}$  原子ペア数は変化しない。しかし、 $\text{Fe}_h\text{-Fe}_1$  原子ペアは温度上昇につれて  $\text{Fe}_1\text{-Fe}_1$  原子ペアに変化する。その数  $\Delta P$  は、実測値  $E_a(r)$  と図 3 に示した擬双極子相互作用の値から求めた  $l_2$  と  $l_3$  の値の温度依存性より決定される。圧延誘導磁気異方性エネルギー定数の異常成分  $\Delta K_u$  は、 $\Delta P$  と  $L_{CC}$  の積より決定される。それは図 4 の関係をよく表わすことがわかった。

### 第 5 章 熱サイクルと異常熱膨張

32.8% Ni-Fe 合金は温度が 120 K で  $\gamma$  相から  $\alpha$  相に変態する。この合金を 77 K から 640 K までの温度範囲で加熱冷却の熱サイクルをくり返した場合の熱膨張の変化を図 5 に示す。図にみられるように、サイクルの回数が増加するにつれて熱膨張は小さくなり、マルテンサイト型の相変態開始温度  $M_s$  は低下する。23 サイクル後には、可逆的な熱履歴を示すインバー合金と同様の熱履歴を示す。

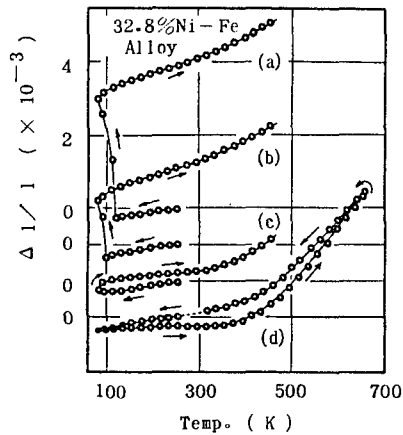


図 5  $\Delta l/l$  に及ぼす熱サイクル効果  
(a) 3 回, (b) 9 回, (c) 21 回, (d) 23 回

### 第 6 章 結 言

インバー合金の熱膨張と磁気要方性を測定し、 $\Delta\alpha$  効果と圧延誘導磁気異方性の間には密接な関係があることを見いだした。なお、これらの現象を、Fe 原子に二つの異なった磁性状態および原子サイズを仮定して原子ペアモデルによって説明した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

実用材料としてひろく使用されている Fe-Ni インバー合金については、低熱膨張の発生原因を解明するために物性的、金相学的観点から非常に多くの研究がなされてきた。しかし、インバー合金の主構成元素である Fe の磁性とインバー特性との相関を統一的に論じた報告は殆んどない。本論文は、金属合金を構成する異種原子対の数と方向が磁気異方性に直接反映することに着目して原子対の分布状態を積極的に変化させ、磁気とインバー特性の関係を明らかにしたもので全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、インバー問題に関する研究の背景と本研究の意義について述べている。

第 2 章では、Ni の濃度が 30% から 40% 範囲の Fe-Ni 合金単結晶の作製法、磁気異方性および熱膨張測定のために自作した精密な磁力計、軽荷重方式熱膨張測定装置について述べている。

第 3 章では、焼鈍状態における結晶磁気異方性と熱膨張係数の異方性について Ni 濃度依存性とそれらの温度変化をしらべた結果について述べている。ここで、結晶磁気異方性と熱膨張特性の組成依存性、立方晶系の結晶磁気異方性に重畳して現われる特異な一軸磁気異方性の温度変化率と異方的熱膨張係数  $\Delta\alpha$  の温度変化の挙動が類似していること等から、本合金系の磁性と熱膨張異常の物理的要因が同一であると推論している。

第 4 章では、(001) 面を圧延面、圧延方向を [110] 方向として加工することによって生ずる一軸誘導磁気異方性  $K_u$  と  $\Delta\alpha$  の圧延率依存性を詳細にしらべ、 $K_u$  の磁化容易軸方向と低熱膨張の現われる結晶方向が一致すること、両者の圧延率依存性の傾向が相互に対応することを明らかにしている。さらに  $K_u$  と  $\Delta\alpha$  の圧延率依存性を高スピン  $Fe_h$ 、低スピン  $Fe_l$  および Ni からなる擬三元系合金の原子対モデルに基づいて説明している。ここで圧延および相変態による  $Fe_h$  から  $Fe_l$  原子へ変換する原子数を Ni 濃度とすべり変形を考慮して理論的に求めているが、これは磁気物性学上興味ある成果である。

第 5 章では、77 K から 640 K までの温度範囲の熱サイクル処理によって、 $\gamma$  と  $\alpha$  の相変態を反復させた場合インバー組成付近の合金においても可逆的低熱膨張特性が得られることを述べている。

第 6 章は結言である。

以上要するに本論文は、Fe-Ni 系インバー合金の磁性と熱膨張特性を熱処理および圧延加工によって種々変化させ、両特性を原子対モデルで統一的に説明したもので、磁気物性および磁気材料工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。